

УДК 669.715: 669.721: 543.422.8

**В. Г. Ткаченко, Я. В. Зауличный, А. И. Кондрашев,  
А. Н. Малка, А. А. Абрамов**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

*Методами рентгенівської емісійної спектроскопії досліджені енергетичні розподіли 3s-електронів у валентних емісійних смугах алюмінію і магнію. Показано, що основний вклад s-електрони вносять в низькоенергетичну область рентгенівського емісійного спектру цих металів, викликаючи ефект гібридизації електронних станів. При утворенні твердого розчину Mg–Al у валентній смузі  $L_{\alpha}$ Mg спостерігається розщеплювання (на сполучні і антисполучні стани) тих електронних рівнів, які гібридизуються з s-станами Mg.*

**Ключові слова:** рентгенівська емісійна спектроскопія, допант, гібридизація, електронні рівні.

### **Введение**

Рентгеновская эмиссионная спектроскопия (ПЭС) является одним из наиболее эффективных методов изучения электронной структуры вещества. В сочетании с оптическими спектрами он дает возможность получать точные параметры зонной структуры кристалла в зоне проводимости и в валентной зоне, то есть во всей области энергий. Вместе с тем теоретические расчеты распределения интенсивностей в эмиссионных спектрах до настоящего времени остаются проблематичными из-за математических трудностей, связанных с определением волновых функций валентных электронов и учетом взаимодействия электронов (многоэлектронное приближение). Поэтому особое значение приобретают экспериментальные исследования тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров, которые необходимы для сближения теоретических расчетов и экспериментальных результатов.

Сплавы на основе магния и алюминия широко применяются в электронной технике и машиностроении [1–3]. Знания их электронной структуры необходимы для создания перспективных материалов с новыми физико-механическими свойствами.

### **Методика эксперимента**

Сплавы на основе алюминия и магния были выплавлены в индукционной печи в среде аргона. При этом использовали алюминий, литий, барий; магний, кальций, иттрий с содержанием основного элемента 99,99% и не менее 99,95% соответственно. Исследование электронной структуры сплавов

---

© Ткаченко Володимир Григорович, докт. техн. наук, завідувач відділу Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Кондрашов Олександр Іванович, Малка Олександр Миколайович, наукові співробітники цього ж інституту, Абрамов Олександр Олександрович, аспірант цього ж інституту, Зауличный Ярослав Васильович, докт. фіз.-мат. наук, завідувач кафедри НТУУ "КПІ".

проводили с помощью спектрометра РСМ-500. Диспергирующим элементом в нем является решетка типа “Эшелет” с периодом  $1/600$  и радиусом кривизны  $6\text{ м}$ . Давление остаточных газов в рабочей камере спектрометра составляет  $2 \times 10^{-4}$  Па. Ошибка определения точек спектра —  $\pm 0,1$  эВ.

Особенностью рентгеновской эмиссионной спектроскопии является возможность изучения электронного строения каждого из компонентов сплава, что не может быть сделано с помощью других методов исследования. Распределение интенсивности в рентгеновских эмиссионных полосах определяется распределением внешних (валентных) электронов по состояниям в сплаве [4].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Сплавы системы Mg–Al–Ca–Y. Рентгеновские эмиссионные  $L\alpha$ -полосы магния и алюминия отражают энергетическое распределение  $3s$ -электронов в валентных полосах этих металлов. По расчётным данным [5] наибольший вклад  $s$ -состояния вносят в низкоэнергетическую область спектра, вызывая эффект  $sp$ -гибридизации. По тем же данным наибольшая часть  $Alp$ -состояний приходится на прифермиевскую область. Из сравнения  $AlL\alpha$  и  $MgL\alpha$  валентных полос видно, что несмотря на некоторое подобие, они отличаются своей шириной и относительными интенсивностями. Так как часть энергетических уровней в прифермиевской области  $AlL\alpha$  занята  $p$ -состояниями, незадействованными в гибридации, ширина распределения по энергиям  $s$ -электронов здесь в два раза шире, чем в  $MgL\alpha$  (рис. 1, кривые 1 и 2).

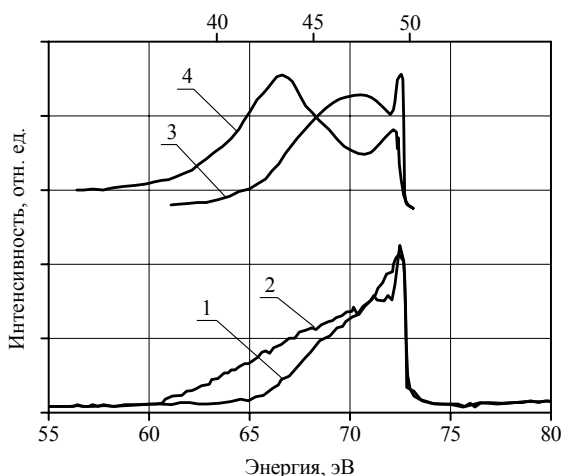


Рис. 1. Совмещение в единой энергетической шкале (на уровнях Ферми)  $L\alpha$ -полос эмиссии, полученных от чистых Mg (1), Al (2) и от  $Mg_{0,89} Al_{0,11}$  (3 —  $MgL\alpha$ , 4 —  $AlL\alpha$ )

При переходе к  $Mg_{0,89} Al_{0,11}$  форма  $AlL\alpha$ -полосы эмиссии кардинально изменяется вследствие резкого снижения интенсивности прифермиевского максимума и резкого повышения интенсивности  $L\alpha$  в центре зоны (рис. 1 кривая 4). Кроме того, валентная полоса  $MgL\alpha$  практически расщепляется на две подполосы, разделённые глубоким минимумом. Это объясняется расщеплением (на связующие и антисвязующие состояния) тех электронных уровней,  $p$ -орбитали которых гибридируются с  $s$ -состояниями Mg. В результате этого часть  $sp$ -антисвязующих состояний оказалась на уровне Ферми, а связующие состояния с большим дополнительным вкладом  $s$ -электронов от Mg, снизив свою энергию, сосредоточились в центре валентной зоны. Это под-

тверждается также некоторым повышением интенсивности  $MgL\alpha$  в интервале энергий 46–47 эВ. Однако при этом практически не изменяется распределение  $Mg$   $s$ -электронов вблизи уровня Ферми.

Легирование сплава  $Mg_{0,89}Al_{0,11}$  кальцием и иттрием практически не изменяет формы  $L\alpha$ -полос  $Mg$  и  $Al$ , за исключением некоторых изменений в интенсивностях прифермиевского максимума (рис. 2). В этом случае при добавлении кальция интенсивность этого максимума несколько растёт за счёт дополнительных  $s$ -электронов кальция и немного уменьшается при легировании иттрием. Однако это не означает, что плотность состояний возле уровня Ферми уменьшается, наблюдаемый эффект очевидно, является результатом гибридизации высокоэнергетических  $Yd$ -состояний с  $s$ -состояниями  $Mg$  и  $Al$ . Поэтому незначительное расширение этих максимумов может свидетельствовать здесь о некотором возрастании плотности состояний, особенно тех, которые смогут заселять антисвязывающие состояния, что обычно может уменьшать работу выхода электронов с поверхности Ферми. Однако этот вывод следует рассматривать, скорее как предположение из-за малых, соизмеримых с погрешностью эксперимента изменений интенсивностей этих максимумов.

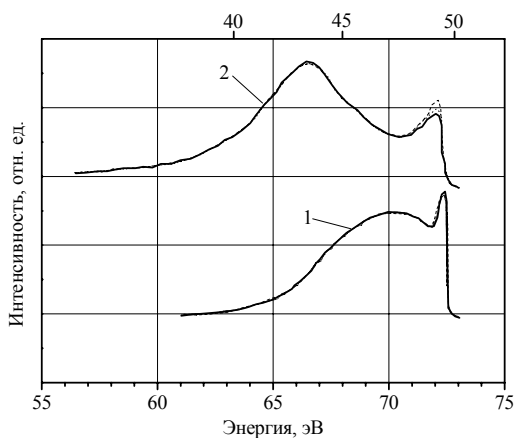


Рис. 2. Сравнение  $MgL\alpha$  (1) и  $AlL\alpha$ -полос эмиссии (2), полученных от  $Mg_{0,89}Al_{0,11}$  (—), от  $Mg_{0,882}Al_{0,11}Ca_{0,008}$  (- - -) и  $Mg_{0,882}Al_{0,11}Ca_{0,008}Y_{0,006}$  (····)

*Сплавы алюминия с литием и барием.* Энергетическое распределение валентных электронов в эмиссионном спектре алюминия оказывается типичным для металлов 1–3 групп таблицы химических элементов с резким пиком плотности электронных состояний возле уровня Ферми (рис. 3). После совмещения  $L_{II-III}$ - $M$ -полос алюминия, полученных от чистого алюминия и сплавов  $Al_{0,927}Li_{0,073}$  и  $Al_{0,955}Li_{0,039}Ba_{0,006}$ , становится очевидным, что все они значительно отличаются по форме. В частности, при легировании алюминия литием наблюдается снижение интенсивности  $Al$   $L_{II-III}$ - $M$ -полосы в области энергий  $h\nu = (61 - 67)$  эВ, которая находится на дне зоны. При этом происходит сдвиг низкоэнергетического контура в сторону высоких энергий. Это свидетельствует об уменьшении заселённости самых глубоких электронных  $2s$ -состояний алюминия и об увеличении зонной энергии  $\int_{FD3}^{Ef} N(E)EdE$ , то есть все электро-

ны стали менее связанными с остовом алюминия. Более того, число валентных электронов алюминия сохраняется неизменным. Поэтому выявленное энергетическое перераспределение является следствием либо повышения плотности электронных состояний на уровне Ферми вблизи алюминия, либо заселения

2s-состояний лития. Для определения того или иного варианта заселения электронных состояний была исследована  $LiK_{\alpha}$ -полоса эмиссии, которая в чистом

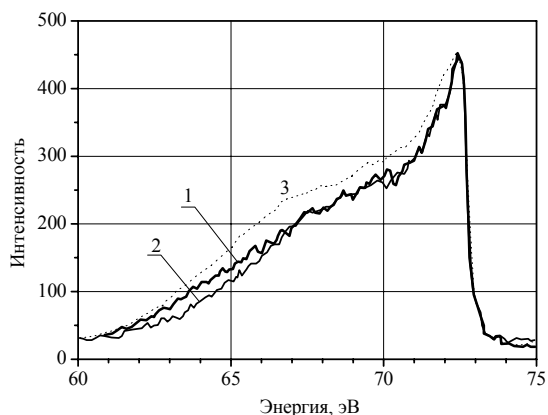


Рис. 3. Сравнение приведённых к одинаковым пиковым интенсивностям  $LiK_{\alpha}$  (LII–III–M) – полос рентгеновской эмиссии для чистого Al и его сплавов: 1 – Al; 2 – сплав Al-2%Li, 3 – сплав Al-1%Li-3%Ba

лития не имеет дублетного вида, а в исследованном сплаве стала глубоко разделённым дублетом (рис. 4). Центр масс его низкоэнергетического максимума расположен на уровне  $h\nu = 49,8$  эВ, а коротковолнового максимума – на уровне  $h\nu = 54,36$  эВ, что соответствует табличному значению энергетического положения  $LiK_{\alpha}$  для чистого лития. Поскольку  $LiK_{\alpha 1/2}$ -дублет может существовать только при синглетном заполнении  $Li_{2s}$ -состояний, то выявленное перераспределение электронных состояний в сплаве алюминия с литием является следствием перехода  $Alp$ -электрона к  $Li_s$ -состоянию при выравнивании уровней Ферми обоих металлов из-за образования твёрдого раствора. Поскольку энергия связи  $s$ -электронов с атомами лития меньше энергии связи с остовами алюминия, это означает, что энергия электронов твёрдого раствора лития в алюминии возрастает, обеспечивая уменьшение работы выхода и повышение квантового выхода фотоэмиссии этого сплава.

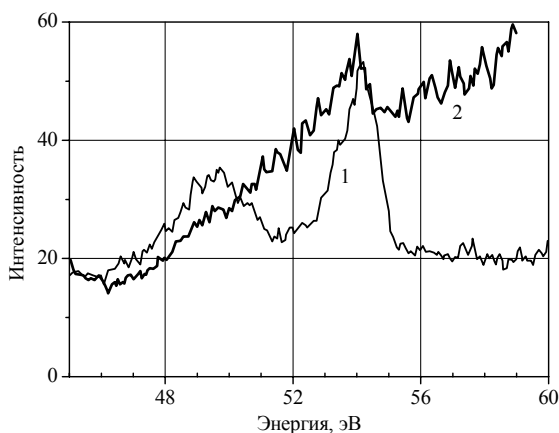


Рис. 4. Рентгеновские  $LiK_{\alpha}$  спектры эмиссии, полученные от сплавов на основе алюминия

$Al_{L_{II-III-M}}$ -полоса сплава алюминия с литием и барием ( $Al_{0,955} Li_{0,039} Ba_{0,006}$ ) (рис. 4) также существенно отличается от полосы чистого алюминия за счёт повышения относительной интенсивности  $I / I_{max}$  практически по всему спектру в интервале энергий  $h\nu = (63–73)$  эВ. Это свидетельствует об увеличении плотности заселённости состояний в этом диапазоне энергий. Так как у бария в отличие от лития два  $6s$ -электрона, дополнительное

растворение бария в сплаве Al–Li приводит к повышению заселённости электронных состояний алюминия. Исследования сплава алюминия с литием и барием показали, что  $LiK_{\alpha}$ -полоса также характеризуется дублетной структурой с очень низкой контрастностью обоих максимумов из-за большого рассеивания  $x$ -квантов атомами бария. Повышение заселённости валентной полосы сплава Al–Li, Ba должно привести к дополнительному увеличению квантового выхода фотоэмиссии.

### Выводы

При исследовании рентгеновских эмиссионных спектров сплавов Al–Li, Ba установлены особенности тонкой структуры рентгеновских эмиссионных полос легких элементов. В частности, наблюдаемое перераспределение интенсивностей в рентгеновской эмиссионной полосе  $L_{\alpha}Al$  связывается с существенным повышением плотности электронных состояний (вероятно Al  $p$ -состояний) вблизи уровня Ферми при введении лития и бария.

Добавки алюминия не изменяют распределение  $s$ -электронов Mg вблизи уровня Ферми. Введение кальция, а тем более иттрия, не влияют на плотность состояний вблизи уровня Ферми магния. Вместе с тем зафиксированная в эмиссионных рентгеновских спектрах гибридизация, например,  $\Upsilon$   $d$ -состояний с  $s$ -состояниями Mg, что свидетельствует об увеличении прочности межатомной связи в матрице сплавов Mg–Al, Ca, Y.

Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии, показано на целесообразность разделения исследованных объектов на два класса перспективных материалов: а) конструкционные сплавы системы Mg–Al, Ca с эффектами твёрдорастворного зернограничного упрочнения [6] и б) функциональные сплавы системы Al–Li, Ba с повышенным квантовым выходом фотоэмиссии [7].

*Методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии исследованы энергетические распределения  $3s$ -электронов в валентных эмиссионных полосах алюминия и магния. Показано, что основной вклад  $s$ -электроны вносят в низкоэнергетическую область рентгеновского эмиссионного спектра этих металлов, вызывая эффект гибридизации электронных состояний. При образовании твёрдого раствора Mg–Al в валентной полосе  $L_{\alpha}Mg$  наблюдается расщепление (на связующие и антисвязующие состояния) тех электронных уровней, которые гибридизируются с  $s$ -состояниями Mg.*

**Ключевые слова:** рентгеновская эмиссионная спектроскопия, гибридизация, тех электронные уровни.

*The object of the this paper is to provide information concernig to the electron structure of light alloys, which might better identify mechanisms responsible for improving the physical and mechanical properties of the promising materials. The X-ray emission spectra were measured using selected specimens in as-cast condition. For reason given the lithium and barium are assumed to be responsible for reducing the electron work function and increasing its quantum efficiency.*

**Keywords:** electron structure, hybridization, electron level.

1. *Рохлин Л. Л.* Актуальные проблемы в области применения магниевых сплавов // Цветные металлы. – 2006. – № 5. – С. 62–66.
2. *Промышленные* алюминиевые сплавы: справ / под ред. Ф. И. Квасова, И. Н. Фридляндера. – М.: Металлургия, 1984. – 505 с.
3. *Ткаченко В. Г.* Электронная структура металлических сплавов с повышенным квантовым выходом фотоэмиссии / В. Г. Ткаченко, А. И. Кондрашев, В. И. Лазаренкои др. // Доклады Академии Наук. – 1999. – Т. 367, № 5. – С. 632–635.
4. *Немошкаленко В. В.* Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. – К.: Наук. думка. – 1972. – 318 с.
5. *Немошкаленко В. В.* Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии / В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин. – К.: Наук. думка, 1974. – 376 с.
6. *Ткаченко В. Г.* Физика микротекучести магниевых сплавов с титаном / В. Г. Ткаченко, К. Ч. Ким, Б. Г. Мун и др. // Успехи физики металлов. – 2010. – Т. 11, № 12. – С. 249–272.
7. *Ткаченко В. Г.* Фізичні основи фотоелектроніки металічних кристалів / В. Г. Ткаченко, О. І. Кондрашев, І. М. Максимчук – К.: Наук. думка, 2009. – 214 с.